# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

#### (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





# (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 6. Oktober 2005 (06.10.2005)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/092514 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B05C 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001559

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Februar 2005 (16.02.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 2004 007 927.7

18. Februar 2004 (18.02.2004) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Lugwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AYDIN, Oral [DE/DE]; Sophienstrasse 14, 68165 Mannheim (DE). DRAGON,

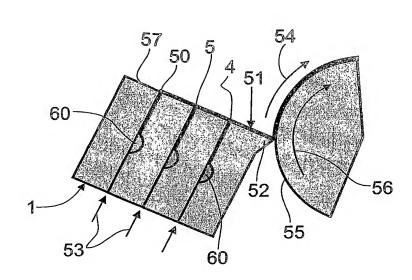
Andree [DE/DE]; Rotkehlchenweg 1, 67346 Speyer (DE). KIRSCH, Stefan [DE/DE]; Am Bauernberg 38, 55268 Nieder-Olm (DE).

- (74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE APPLICATION OF AT LEAST TWO CHEMICALLY DIFFERENT FLOWING MEDIA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM AUFBRINGEN MINDESTENS ZWEIER CHEMISCH UNTERSCHIEDLICHER FLIESSFÄHIGER MEDIEN



- (57) Abstract: The invention relates to a method and device for the application of at least two chemically different flowing media, in particular solutions of polymers, dispersions or combinations thereof as glues, paints or coatings. At least two chemically-different flowing media (30, 32) are continuously applied in a working step to web substrates (20; 40, 41) by means of a multiple cascade nozzle (1). The total amount of a multi-layer application (51) is between 2 g per m<sup>2</sup> and 200 g per m<sup>2</sup>. The ratio of the individual layers (31, 33) in the multi-layer application (51) to each other is between 0.1 and 100.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufbringen mindestens zweier chemisch unterschiedlicher, fließfähiger Medien, insbesondere Lösungen von Polymeren,

Dispersionen oder Kombinationen hieraus als Klebstoffe, Lacke oder Beschichtungen. Mittels einer Mehrfach-Kaskadendüse (1) werden mindestens zwei chemisch unterschiedliche, fließfähige Medien (30, 32) in einem Arbeitsschritt kontinuierlich auf bahnförmige Substrate (20; 40, 41) aufgebracht. Die Gesamtmenge innerhalb eines mehrschichtigen Auftrages (51) liegt zwischen 2 g pro m² bis 200 g pro m². Das Verhältnis der einzelnen Schichten (31, 33) innerhalb des Mehrschichtauftrages (51) zueinander liegt zwischen 0,1 und 100.



# WO 2005/092514 A1

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

vor Ablauf der f\u00fcr \u00eAnderungen der Anspr\u00fcche geltenden
Frist; Ver\u00f6ffentlichung wird wiederholt, falls \u00eAnderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen. WO 2005/092514 PCT/EP2005/001559

Verfahren und Vorrichtung zum Aufbringen mindestens zweier chemisch unterschiedlicher fließfähiger Medien

#### Beschreibung

5

10

15

20

25

30

35

40

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Aufbringen mindestens zweier chemisch unterschiedlicher fließfähiger Medien insbesondere wässrige Lösungen von Polymeren, Dispersionen oder Kombinationen hieraus, die als Klebstoffe und Lacke oder als Beschichtungen eingesetzt werden können und deren Anwendungen.

US 5,665,163 bezieht sich auf eine Filmauftragsvorrichtung mit Luftabsaugung. Es wird ein gleichmäßiger Beschichtungsfilm mit hohen Geschwindigkeiten auf ein Substrat aufgebracht, beispielsweise in einer Papiermaschine oder einem Kalander. Dazu ist ein sich stetig verengender Keil ausgebildet, ferner ein einstellbarer, sich stetig verändernder Keil sowie ein Extraktionskanal, der sich zwischen den beiden keilförmigen Abschnitten befindet. Mittels dieser Lösung werden die hydrodynamischen Instabilitäten minimiert, ferner die Einflüsse von variablen Strömungen in Zusammenhang mit einer ungleichmäßigen Zufuhr und einer dynamischen Kontaktlinie reduziert. Die Beschichtungseinrichtung entfernt ferner eingeschlossene Luft und überschüssiges Beschichtungsmittel aus der Auftragszone, um die Auftragsbedingungen zu stabilisieren und die Betriebsbedingungen der Maschine zu verbessern.

US 5,366,551 bezieht sich auf eine Beschichtungsvorrichtung für gefördertes, bahnförmiges Material. Die Beschichtungseinrichtung enthält einen unter Druck stehenden Kanal, worin ein Strom der Beschichtungsflüssigkeit zuerst in Kontakt mit dem Substrat gelangt. Das zu beschichtende Fluid tritt in den Kanal ein und benetzt das Substrat, wobei es in dieselbe Richtung fließt, in welche das Substrat gefördert wird. Ein Rakelelement ist an der abströmseitigen Seite des Kanals vorgesehen, an welcher überschüssiges Fluid im Kanal entlang der Kontur des Rakelelementes aus dem Kanal gefördert wird. Die Geometrie der stromlinienförmigen Begrenzungen der Auftragsvorrichtung verhindert die Ausbildung von rezirkulierenden Wirbeln und dergleichen. Das Verhindern des Auftretens von Wirbeln reduziert das Auftreten von Instabilitäten aufgrund Zentrifugalkräften und reduziert schädliche Druckschwankungen, die sich in ungleichmäßigen Beschichtungsgewichten niederschlagen können. Das Verhindern des Auftretens rezirkulierender Wirbel und dergleichen verhindert ferner das Ausbilden von Lufteinschlüssen oder Luftblasen, welche die Qualität der Beschichtung erheblich beeinträchtigen können und im Beschichtungsgewicht zu Ungleichmäßigkeiten und Streifenbildung führen können.

US 5,735,957 betrifft eine Doppelkammeranordnung zum Auftragen filmartiger Beschichtungen mit einer Überströmeinrichtung. Ein Auftragskopf ist unterhalb einer Stützrolle angeordnet und umfasst ein Gehäuse, welches in drei Sektionen unterteilt ist. Eine erste Sektion wird definiert zwischen einer Überströmbegrenzung und einer ersten Seitenwand. Eine konvergierende Platte erstreckt sich zwischen der ersten Wand und einer zweiten Wand und konvergiert in Richtung auf das Substrat. Eine zweite Sektion ist gebildet zwischen der Platte und einer Abschlusswand. Das Beschichten erfolgt innerhalb der zwei Sektionen. Eine Zone niedrigen Druckes ist zwischen der konvergierenden Platte und der ersten Wand sowie der zweiten Wand ausgebildet. Die Kavität öffnet sich in Richtung der zweiten Sektion und zieht Luft sowie überschüssiges Beschichtungsmittel aus der zweiten Zone. Das zu beschichtende Substrat wird vorgefeuchtet während der Passage der ersten Zone und eine Beschichtung unter Ausschluss eingeschlossener Luftvolumina wird auf das Substrat innerhalb der zweiten Zone aufgebracht. Die Gleichmäßigkeit des Beschichtungsgewichtes sowie eine erhöhte Maschinengeschwindigkeit werden auf diese Weise erreicht.

5

10

15

20

25

30

35

40

WO 00/20123 bezieht sich auf eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Aufbringen eines fließfähigen Mediums auf eine bewegte Oberfläche. Es wird eine Vorrichtung zum Aufbringen eines fließfähigen Mediums aus einer Vorratskammer auf eine an der Vorrichtung entlang bewegte Oberfläche sowie die Verwendung einer solchen Vorrichtung offenbart. Die Vorratskammer deckt die Oberfläche unter Ausbildung eines Dichtspaltes sowie eines Austrittsspaltes teilweise ab. Um die Bildung von Luftbläschen und Lufteinflüssen im Medium zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Vorratskammer in eine Vorkammer und eine Hauptkammer zu unterteilen. Zwischen den Kammern ist ein Trennelement angeordnet, welches als ein Rakelelement ausgebildet sein kann, welches zusammen mit der Oberfläche einen Trennspalt begrenzt. Verschiedene Formen von Trennelementen werden vorgeschlagen. Die Vorrichtung ist insbesondere zum Aufbringen einer Polymerisatdispersion auf eine bewegte Oberfläche geeignet. Des Weiteren wird ein Verfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung beschrieben. Gemäß des in WO 00/20123 vorgeschlagenen Verfahrens wird der Druck des aufzubringenden Mediums in der Vorkammer höher als der Druck des Mediums in der Hauptkammer eingestellt.

Aus "Perspektiven für die Verarbeitung von Dispersionshaftklebstoffen", Sonderdruck TI/ET 1654 d, BASF Ludwigshafen, August 1993, J. Türk, H. Fietzeck, H. Hesse und I. Voges geht hervor, Klebemittel in einer Vorratskammer mit geeigneten Mitteln unter Druck zu setzen. Hierdurch wird auch bei hohen Walzenumlaufgeschwindigkeiten eine vollständige Befüllung von Gravurrillen gewährleistet. Abhängig vom eingestellten Druck wird am Austrittsspalt eine unterschiedliche Menge des Klebemittels auch auf der Oberfläche der Walze außerhalb der Gravurrillen aus der Auftragsvorrichtung herausbefördert. Auf diese Weise kann die Menge des auf die Walze aufgebrachten Kle-

bemittels und damit letztlich das Auftragsgewicht des Klebemittels auf der zu beschichteten Bahn innerhalb eines weiten Bereiches ohne Druckanwendung eingestellt werden. Durch den höheren Druck in der Vorratskammer wird weiterhin erreicht, dass am Dichtspalt nur eine stark verminderte Menge Luft in den Vorratsbehälter eingetragen wird und auf diese Weise einer übermäßigen Schaumbildung entgegengewirkt werden kann.

5

10

15

20

25

30

35

40

Je höher die Walzenumlaufgeschwindigkeit gewählt wird, desto höher muss jedoch der Druck in der Vorratskammer gewählt werden, um den Eintrag von Luft in das Klebemittel wirksam zu vermeiden. Die maximal erzielbare Walzenumlaufgeschwindigkeit ist aber dadurch begrenzt, dass bei weiterer Druckerhöhung das Klebemittel in unkontrollierter Weise einerseits durch den Dichtspalt und andererseits durch den Austrittsspalt aus dem Vorratsbehälter hinausgedrückt wird. Ein Austreten von Klebemitteln durch den Dichtspalt führt zu einer unerwünschten Vorlage von Klebemitteln vor diesem Spalt, was zu einer Verschmutzung der Umgebung der Auftragsvorrichtung und im Extremfall zu Betriebsstörungen führen kann. Ein unkontrolliertes Austreten von Klebemittel durch den Austrittsspalt führt wiederum zu einem ungleichmäßigen Schichtauftrag auf die damit zu beschichtende Bahn.

Aus der Publikation "Trends in der Haftmaterialindustrie", Dr. Rüdiger Panzer, Herma GmbH, DE-Filderstadt, S. 4, Figur 10 ist bekannt, für die Beschichtung von Dispersionshaftklebern für Geschwindigkeiten bis über 500 m/min, das Curtain-Coating einzusetzen. Aus einer schlitzförmig ausgebildeten Düse austretendes Material, wird in Form eines Vorhanges auf ein sich an der stationären Düse vorbeibewegendes Substrat, wie zum Beispiel Papier, aufgebracht. Die Austrittsdüse befindet sich in einer bestimmten Höhe oberhalb des sich an der Düse vorbeibewegenden Substrates. Mittels des Curtain-Coatings sind hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten bei gleichmäßigem Beschichtungsauftrag realisierbar. Als weiterer Vorteil ist zu nennen, dass eine geringe mechanische Beanspruchung des zu beschichtenden Substrats auftritt. Um eine gute Trocknung der wässrigen Klebstoffe bei Geschwindigkeiten bis zu 1500 m/min. zu erreichen, müssen Hochleistungstrockner eingesetzt werden. Aus der Veröffentlichung "Silikon-Haftkleberanlage mit 1000 m/min., Herausforderungen an einen Lieferanten von Beschichtungsmaschinen", Ernst Meier, Bachofen + Meier AG, CH-Bülach, Abschnitt B6 (Auftragswerk für Dispersionshaftkleber) ist ein High-Speed Curtain Coater bekannt. Eine hochpräzis gefertigte Schlitzdüse wird in einem Abstand von mehreren Zentimetern bei einer horizontal verlaufenden Warenbahn installiert. Aus dem Austrittsquerschnitt der Düse tritt die Beschichtungsmasse als frei vorhandener Vorhang aus, wodurch eine strukturlose, geschlossene und gleichmäßige Beschichtung auf der sich in horizontale Richtung bewegenden Warenbahn, d.h. dem zu beschichtenden Substrat erreichen lässt. Mit einem derartigen Beschichtungsverfahren lässen sich höchste Querprofilgüten erreichen. Einerseits kann die Auftragsmenge minimiert werden, wodurch die Trockenleistung herabgesetzt werden kann. Dies reduziert die Produktionskosten erheblich. Des Weiteren lässt sich ein exzellentes Beschichtungsbild, d.h. eine sehr glatte, strukturfreie Oberfläche erreichen; des Weiteren treten keine Filmsplitteffekte auf. Darüber hinaus ist durch dieses Verfahren eine einfache Änderung des Auftragsgewichtes über die Steuerung der Pumpendrehzahl erreichbar. Des Weiteren ist die Zirkulationsmenge von Beschichtungsmasse sehr klein und die Verschmutzungsneigung gering.

Aus der Publikation "Curtain Coating Technology", Dr. Peter M. Schweizer, Polytype sind eine geschlitzte Kaskadendüse sowie eine Mehrfachkaskadendüse bekannt. Mit der in Figur 1a dieser Publikation dargestellten geschlitzten Kaskadendüse können zwei Fluide aufgetragen werden, die an einer Mündungsstelle der Austrittskanäle als gemeinsamer Film auf ein Substrat aufgetragen werden können. Aus der in Figur 1b dargestellten geschlitzten Anordnung können drei unterschiedliche Fluide austreten, die beispielsweise durch die Schwerkraft bedingt aus einer Höhe zwischen 50 und 300 mm auf das sich an der Düse vorbeibewegende Material, z.B. eine Warenbahn, auftreffen. Mit der schlitzförmig ausgebildeten Ausführungsvariante lassen sich bis zu 3 Schichten gleichzeitig aufbringen, während mit der in Figur 1b der oben genannten Publikation bis zu 10 Schichten in einem Arbeitsgang aufgebracht werden können.

20

5

10

15

Die Publikation "Premetered and Simultaneous Multilayer Technologies", Dr. Peter M. Schweizer, Polytype zeigt Ausführungsvarianten einer Mehrfach-Kaskadendüse, mit welcher mehrere Schichten gleichzeitig auf eine rotierend, gekrümmt ausgebildete Oberfläche, wie z.B. einen Walzenmantel, aufgetragen werden können.

25

30

Angesichts des aufgezeichneten Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, zwei fließfähige, jedoch chemisch unterschiedliche Medien auf bewegte Oberflächen in einem Arbeitsschritt aufzutragen, wobei die Medien u.a. miteinander reagieren können und hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten auf ein in Bahnform vorliegendes Substrat zu realisieren sind, so zum Beispiel ein Auftrag von Dispersionen auf ein Substrat zur Herstellung von Laminaten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

35

40

Durch die erfindungsgemäß vorgeschlagene Lösung, mit einer Mehrfach-Kaskadendüse, die mindestens zwei Auslässe aufweist, mindestens zwei chemisch unterschiedlich fließfähige Medien wie z.B. wässrige Lösungen von Polymeren, Dispersionen oder Kombinationen hieraus aufzutragen, lassen sich Klebstoffsysteme und Lacke, sowie Beschichtungen erzeugen. Die Gesamtmenge der aus der mindestens zweistufig ausgebildeten Mehrfach-Kaskadendüse austretenden Medien liegt zwischen

2 bis 200 g/m², wobei das Verhältnis der einzelnen Schichten zueinander zwischen 0,1 und 100 variiert werden kann. Damit lassen sich beispielsweise auf eine Trägerschicht eine extrem dünne Kleberschicht auftragen, wobei beide Schichten gleichzeitig in zweidimensionaler Schichtweise übereinanderliegend kontinuierlich aus der mindestens zweistufig ausgebildeten Kaskadendüse austreten und sich auf das sich mit hoher Geschwindigkeit an den Austrittsöffnungen der Mehrfach-Kaskadendüse vorbeibewegende, bahnförmige Substrat auflegen.

5

10

15

20

25

30

35

40

Das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren kann zur Kaschierung von Verbundund Glanzfolien oder zum Auftragen eines Selbstklebesystems auf bahnförmige Substrate wie z.B. Papier oder Folien oder dergleichen eingesetzt werden. Das vorgeschlagene Verfahren kann ferner zur Beschichtung bahnförmiger Substrate wie Papier,
Kunststofffolien oder auch zur Beschichtung von metallisierten Oberflächen eingesetzt
werden, wobei die der Oberfläche zugewandte Schicht zur Verbesserung der Haftung
oder auch als Barriereschicht dienen kann

Durch das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren können Substrate mit Lackschichten versehen werden, wobei die Lackschichten aufgrund der Mehrfach-Kaskadendüse einen mehrschichtigen Schichtaufbau aufweisen. Damit können elastische und harte Schichten in einem Arbeitsgang auf das Substrat aufgebracht werden, wobei die harte Schicht die oben liegende, d.h. die Deckschicht bildet.

Aufgrund der Ausbildung der Mehrfach-Kaskadendüsen mit mindestens zwei Austrittsstufen, lassen sich zum Beispiel auch kationische und anionsiche Polymere, die beim Mischen normalerweise Gelieren oder Koagulieren, problemlos auftragen.

Des Weiteren können mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren Lösungen mehrwertiger Metallsalze und Metallkomplexe mit Polymerdispersionen in einem Arbeitsgang aufgetragen werden. Dies kann mittels eines separaten Schichtauftrags erfolgen.

In einer der chemisch unterschiedlichen Medien, d.h. über die Mehrfach-Kaskadendüse aufzutragenden Schichten können Polyisocyanate, Polyepoxide oder Polyacyridine mit einer anderen Schicht, die Dispersionen enthält, in einem Arbeitgang aufgetragen werden. Dabei kann es sich auch um Lösungen der üblicherweise als Vernetzer eingesetzten, oben genannten reaktiven Produkte handeln. Durch die mindestens 2-stufig ausgebildete Kaskadendüse können chemisch unterschiedliche Dispersionen als einzelne Schichten in einem Arbeitsgang aufgetragen werden wie z.B. S/B-Dispersionen (Styrol/Butadien-Dispersionen), Acrylate, Ethylen, Vinylacetat-Dispersionen und Polyurethandispersionen, Waschemulsionen oder zum Beispiel Silikonemulsionen als Release-Schicht. Die Release-Schicht dient als Anti-Haftschicht.

#### Zeichnung

Anhand der Zeichnung wird die erfindungsgemäß vorgeschlagene Lösung nachfolgend detaillierter beschrieben.

Es zeigt:

Figur 1 eine Mehrfach-Kaskadendüse in schematischer Ansicht.

10

5

- Figur 2 Filme zweier fließfähiger, chemisch unterschiedlicher Medien mit stark vergrößerter Darstellung der Filmdicke,
- Figur 3 ein Klebe-System mit Darstellung einer Klebeschicht und einer Sperrschicht zwischen zwei Träger-Substraten,
  - Figur 4.1 eine Mehrfach-Kaskadendüse zum Filmauftrag auf eine gekrümmt ausgebildete, sich an der Mehrfach-Kaskadendüse vorbeibewegende Mantelfläche,

20

- Figur 4.2 die Ausführungsvariante einer Mehrfach-Kaskadendüse, deren mehrschichtiger Gießfilm eine Fallhöhe vor dem Auftrag auf ein horizontal gefördertes Substrat zurücklegt und
- 25 Figur 4.3 die Ausführungsvariante einer Mehrfach-Kaskadendüse zum Auftrag von zwei Medien, die an einem gemeinsamen Austritt an der Unterseite der Mehrfach-Kaskadendüse diese verlassen.

#### <u>Ausführungsvarianten</u>

30

Der Darstellung gemäß Figur 1 ist eine Mehrfach-Kaskadendüse in schematischer Wiedergabe zu entnehmen

Bei der in Figur 1 dargestellten Mehrfach-Kaskadendüse 1 handelt es sich um eine solche, die ein Behälterteil 2 und ein Trichterteil 3 umfasst. Unterhalb des Trichterteiles 3 schließt sich ein sich über die Breite senkrecht zur Zeichenebene erstreckender im Querschnitt verjüngter Kanal an, an dessen unteren Ende sich ein erster Austrittsquerschnitt 4 für die Beschichtungsmasse anschließt. Bei dem in Figur 1 dargestellten ersten Austrittsquerschnitt 4 kann es sich um einen Austrittsquerschnitt handeln, an welchen gleichzeitig aus dem Trichterteil 3 austretende Beschichtungsströme vereinigt werden und gemeinsam auf das in Figur 1 nicht dargestellte, sich unterhalb des ersten

10

25

30

35

40

Austrittsquerschnittes 4 an der Mehrfach-Kaskadendüse 1 vorbeibewegende bahnförmige Substrat auftreffen.

Der Darstellung gemäß Figur 2 sind zwei fließfähige, jedoch chemisch unterschiedliche Medien entnehmbar, die gleichzeitig aus einer Mehrfach-Kaskadendüse 1 austreten. Ein erstes fließfähiges Medium 30 verlässt den Austrittsquerschnitt einer Mehrfach-Kaskadendüse mit einer Filmdicke 31. Die Gießrichtung, in welcher das erste fließfähige Medium 30 aus der Mehrfach-Kaskadendüse 1 austritt, ist durch Bezugszeichen 34 kenntlich gemacht, die Fließ- bzw. Fallrichtung 35 des ersten fließfähigen Mediums 30 ist durch Bezugszeichen 35 kenntlich gemacht. In Fließrichtung 35 gesehen trifft das erste fließfähige Medium 30 auf die Oberseite sich unterhalb einer Mehrfach-Kaskadendüse 1 bewegendes bahnförmiges Substrat, wie beispielsweise eine Papieroder Folienbahn, auf.

Gleichzeitig mit dem ersten fließfähigen Medium 30 tritt aus dem Austrittsquerschnitt der Mehrfach-Kaskadendüse 1 ein zweites, weiteres fließfähiges Medium 32 aus. Die Filmdicke, mit welchem das zweite fließfähige Medium 32 die Mehrfach-Kaskadendüse 1 verlässt, ist durch Bezugszeichen 33 gekennzeichnet und liegt mehrere Größenordnungen unterhalb der Filmdicke 31, mit welcher das erste fließfähige Medium 30 die Mehrfach-Kaskadendüse 1 verlässt.

Das erste fließfähige Medium 30 und das zweite, in Bezug auf das erste fließfähige Medium 30 chemisch unterschiedliche fließfähige Medium 32, treten gemeinsam in Gießrichtung 34 aus dem Austrittsquerschnitt der Mehrfach-Kaskadendüse 1 aus und treffen in Gießrichtung bzw. Fallrichtung 35 gesehen auf die Oberseite einer in Figur 2 nicht dargestellten bahnförmigen Substrates auf.

Bei den in Figur 2 dargestellten fließfähigen, jedoch chemisch unterschiedlichen Medien 30 bzw. 32 handelt es sich insbesondere um wässrige Lösungen von Polymeren, Dispersionen oder Kombinationen hieraus, die als Klebstoffe, Lacke oder Beschichtungen eingesetzt werden. Die beiden in Figur 2 stark vergrößert dargestellten Filmabschnitte des ersten bzw. des zweiten fließfähigen Mediums 30, 32 werden mittels der Mehrfach-Kaskadendüse 1 in einem Arbeitsschritt kontinuierlich auf bahnförmige Substrate aufgebracht, wobei die Gesamtmenge eines solchen Mehrschichtauftrages zwischen 2 g pro m² und 200 g pro m² liegt. Das Verhältnis der Filmdicken 31 bzw. 33 innerhalb des Mehrschichtauftrages zueinander liegt zwischen 0,1 zu 100 und ist anwendungsabhängig.

Mittels der beiden fließfähigen, jedoch chemisch unterschiedlichen Medien 30, 32 können Verbunde- oder Glanzfolien kaschiert werden oder bahnförmige Substrate mit einer Hafteigenschaft versehen werden. Bei dem bahnförmigen Substrat handelt es sich

insbesondere um Papier, Folie oder metallisierte Oberflächen. Die der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates zugewendete Schicht dient der Verbesserung der Haftung oder als Barriereschicht.

Es lassen sich durch den in Figur 2 schematisch dargestellten Mehrschichtauftrag 5 Substrate lackieren bzw. elastische und harte Schichten gemeinsam in einem Arbeitsgang auf ein bahnförmiges Substrat aufbringen. Mit Hilfe des vorgeschlagenen Verfahrens können insbesondere zwei Schichten kationischer oder anionischer Polymere, die beim Schichten zum Gelieren oder Koagulieren neigen können, gemeinsam in einem 10 Arbeitsgang aufgetragen werden. Bei diesen Schichten handelt es sich insbesondere um eine Kombination aus kationischen Polymerlösungen mit anionischen Dispersionen. Es lassen sich Lösungen mehrwertiger Metallsalze oder Metallkomplexe mit Polymerdispersionen in einem Arbeitsgang im Mehrschichtauftrag auf ein bahnförmiges Substrat bzw. auf eine gekrümmt ausgebildete, relativ zur Mehrfach-Kaskadendüse 15 bewegende Mantelfläche eines Zylinders, wie etwa einer Walze, aufbringen. In einer der chemisch unterschiedlichen Medien 30 bzw. 32 können Polyisocyanat, Polyepoxide oder Polyacyridine mit einer anderen Schicht, die insbesondere Dispersionen enthält, kombiniert werden.

20 Es lassen sich des Weiteren Lösungen vernetzter, reaktiver Produkte auf die Oberseite eines bahnförmigen Substrates wie einer Papierbahn oder einer Folienbahn aufbringen.

25

30

35

Bei den fließfähigen, jedoch chemisch unterschiedlichen Medien 30 bzw. 32 handelt es sich um in einem Arbeitsgang auftragbare S/B-Dispersionen, Acrylat, Ethylen/VAc-Dispersionen sowie Polyurethan-Dispersionen, Wachsemulsionen oder Silkionemulsionen als Release-Schicht, auch in Kombinationen miteinander.

Des Weiteren kann, vgl. Darstellung gemäß Figur 2, das zweite fließfähige Medium 32 in einer extrem dünnen Filmdicke zur Verbesserung der Benetzbarkeit auf eine Release-Schicht aufgetragen werden.

Figur 3 ist ein Klebesystem zu entnehmen, welches ein erstes Trägersubstrat 1, beispielsweise als Papierbahn vorliegend, aufweist. Diesem gegenüber befindet sich ein zweites bahnförmiges Trägersubstrat 41, welches ebenfalls in Form einer Papierbahn oder einer Folienbahn vorliegen kann. Zwischen dem ersten Trägersubstrat 40 und dem zweiten Trägersubstrat 41 befinden sich sowohl eine Klebeschicht 42 als auch eine Sperrschicht 43.

In Figur 4.1 ist eine Mehrfach-Kaskadendüse dargestellt, welche eine mehrschichtige Beschichtungsmasse auf eine Walzenmanteloberfläche aufbringt.

WO 2005/092514 PCT/EP2005/001559

Die Mehrfach-Kaskadendüse 1 umfasst mehrere Speicher-Kanäle 60 zur Aufnahme von chemisch unterschiedlichen fließfähigen Medien. Jeder der Speicher-Kanäle 60 wird über eine eigene Versorgungsleitung 53 mit Beschichtungsmasse versorgt. Die jeweiligen Beschichtungsmassen treten an einem ersten Austrittsquerschnitt 4, einem zweiten Austrittsquerschnitt 5 sowie an einem dritten Austrittsquerschnitt 50 an einer Planseite 57 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 aus dieser aus und bilden einen mehrschichtig aufgebauten Film. Dieser bewegt sich entlang der Planseite 57 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 auf einen Stützkeil 52 zu, der in der Darstellung gemäß Figur 4.1 seitlich an eine rotierende, gekrümmte Fläche 55 angestellt ist. Bei der rotierenden, gekrümmten Fläche 55 kann es sich zum Beispiel um einen Walzenmantel einer angetriebenen Walze handeln. Die im Drehsinn 56 rotierende gekrümmte Fläche 55 nimmt den an der Planseite 57 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 abströmenden Mehrschicht-Film 51 auf und nimmt diesen aufgrund ihrer Rotation im Drehsinn 56 in eine Abnahmerichtung 54 ab.

5

10

15

20

25

30

35

40

Aufgrund des Aufbaus der Mehrfach-Kaskadendüse 1 sind die einzelne Speicher-Kanäle 60 voneinander getrennt. Jedem der in der Mehrfach-Kaskadendüse 1 gemäß Figur 4.1 verarbeitbaren Beschichtungsmassen ist ein eigener Austrittsquerschnitt 4, 5 oder 50 zugeordnet, so dass sich die einzelnen Beschichtungsmassen erst bei Austritt aus den Austrittsquerschnitten 4, 5, 50 an der Planseite 57 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 zu einem Mehrschicht-Film 51 vereinigen und als Mehrschicht-Film 51 am Stützkeil 52 in Abnahmerichtung 54 abgenommen werden.

Der in Figur 4.2 dargestellten Ausführungsvariante einer Mehrfach-Kaskadendüse ist zu entnehmen, dass die Mehrfach-Kaskadendüse 1 auch gemäß dieser Ausführungsvariante mehrere voneinander getrennte Speicher-Kanäle 60 enthält. Jeder der Speicher-Kanäle 60 wird über eine eigene Versorgungsleitung 53 mit einer Beschichtungsmasse versorgt. Bei den über die Versorgungsleitungen 53 in die Mehrfach-Kaskadendüse 1 eintretenden Beschichtungsmassen kann es ich um wässrige Lösung von polymeren Dispersionen oder Kombinationen hieraus zur Herstellung von Klebestoffen, Lacken und Beschichtungen handeln. Durch die Ausführung der Mehrfach-Kaskadendüse 1 gemäß den Darstellungen in Figur 4.1 und in Figur 4.2 können elastische und harte Schichten in einem Arbeitsgang gemeinsam aufgebracht werden. Die Anzahl der herstellbaren Schichten, die in einem Mehrschicht-Film 51 in einem Arbeitsgang auf eine gekrümmte Fläche 55 bzw. auf eine horizontal die Mehrfach-Kaskadendüse 1 passierende Warenbahn aufgebracht werden können, hängt ab von der Anzahl der Speicher-Kanäle 60 aus denen die einzelnen, die Schichten bildenden fließfähigen, jedoch chemisch unterschiedlichen Medien aus den Speicher-Kanälen 60 austreten. Mit den in Figur 4.1 bzw. 4.2 dargestellten Mehrfach-Kaskadendüsen 1 lassen sich zum Beispiel Mehrschicht-Filme 51 mit drei Schichten herstellen.

10

15

20

Die in den Speicher-Kanälen 60 jeweils bevorrateten chemisch unterschiedlichen, jedoch fließfähigen Medien treten an ihren jeweiligen Austrittsquerschnitten 4, 5 und 50 an der Planseite 57 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 aus und vereinigen sich zu dem Mehrschicht-Film 51. Dieser fließt aufgrund der Schwerkraft an der Planseite 57 der Mehrfach-Kaskadendüse gemäß der Darstellung in Figur 4.2 ab und wird durch einen als Stützrundung 58 ausgebildeten Vorsprung umgelenkt. Von der Stützrundung 58 strömt der Mehrschicht-Film 51 als Filmvorhang ab und fällt aufgrund der Schwerkraft nach Durchtreten einer Fallhöhe 59 auf die Oberseite einer zu beschichtenden, sich relativ zur Mehrfach-Kaskadendüse 1 an dieser vorbeibewegende Warenbahn 55 auf. Die Warenbahn 55 bewegt sich in Förderrichtung 56, so dass der Mehrschicht-Film 51 nach Durchtreten der Fallhöhe 59 von der kontinuierlichen Warenbahn 55 in Abnahmerichtung 54 abgenommen wird. Bei der Abnahme des Mehrschicht-Films 51 nach Durchtreten der Fallhöhe 59 bildet sich auf der Oberseite der sich in Förderrichtung 56 bewegenden Warenbahn 55 ein gleichmäßiger, jedoch mehrschichtiger Beschichtungsfilm aus. Je nach Schichtstärke (vgl. die Darstellung gemäß Figur 2) vermischen sich die einzelnen Schichten, d.h. die Filme des Mehrschicht-Films 51 nicht und können somit zwar in einem Arbeitsgang gleichzeitig, aber im Wesentlichen unvermischt auf die Oberseite der sich in Förderrichtung 56 bewegenden Warenbahn 55 aufgetragen werden. Dies macht einerseits eine kompakt bauende Auftragskombination, so zum Beispiel zur Herstellung von Klebesystemen unter Vermeidung von Silikonauftragswerken und dergleichen möglich. Die aus dem Stand der Technik bekannten bauraumintensiven Trocknungsvorrichtungen können kleiner dimensioniert werden.

Der Darstellung gemäß Figur 4.3 ist eine weitere Ausführungsvariante einer Mehrfach-Kaskadendüse 1 zu entnehmen. Die in Figur 5.3 dargestellte Mehrfach-Kaskadendüse 1 umfasst ein keilförmig ausgebildetes Mittelteil 62 sowie ein erstes Seitenteil 63 und ein zweites Seitenteil 64. Das erste Seitenteil 63 bzw. das zweite Seitenteil 64 liegen an Anlageflächen 65 des keilförmig ausgebildeten Mittelteiles 62 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 an. Zwischen den Anlageflächen 65 des Mittelteiles 62 und dem diesen zugewandten Flächen der Seitenteile 63 bzw. 64 werden einerseits die Versorgungsleitungen 53 gebildet und andererseits die sich von den Speicher-Kanälen 60 aus zu einer Kanalmündung 61 erstreckenden Kanäle.

Mit der in Figur 4.3 dargestellten Ausführungsvariante der Mehrfach-Kaskadendüse 1 können zwei chemisch unterschiedliche, jedoch fließfähige Medien über einen gemeinsamen Austrittsquerschnitt 6 als Film auf die Oberseite einer sich in Förderrichtung 56 bewegenden Warenbahn 55 aufgetragen werden. Nach Durchwandern der Fallhöhe 59 von der Kanalmündung 61 bis zur Oberseite der sich in horizontale Richtung entlang der Mehrfach-Kaskadendüse 1 vorbeibewegenden Warenbahn 55 wird der hier zweischichtig aufgebaute Mehrschicht-Film 51 in Abnahmerichtung 54 von der Oberseite

10

15

20

35

40

der Warenbahn 55 aufgenommen und bildet auf deren Oberseite eine gleichmäßig ausgebildete Beschichtung.

Mit der in Figur 4.3 dargestellten Mehrfach-Kaskadendüse 1 lassen sich zum Beispiel die in Figur 2 dargestellten ersten und zweiten fließfähigen Medien 30 bzw. 32 in unterschiedlichen Filmdicken 31 bzw. 33 auf die Oberseite der Warenbahn 55 auftragen. Die in unterschiedlichen Filmdicken 31 bzw. 33 aus dem gemeinsamen Austrittsquerschnitt 6 austretenden fließfähigen Medien 30 bzw. 32 treten in Gießrichtung 34 aus dem gemeinsamen Austrittsguerschnitt 6 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 aus und strömen in Fließrichtung 35 der Oberseite einer sich in horizontale Richtung entlang der Mehrfach-Kaskadendüse 1 vorbeibewegenden Warenbahn zu. Das Verhältnis der Filmdicke 31 des ersten fließfähigen Mediums 30 zur Filmdicke 33 des zweiten fließfähigen Mediums 32 kann im Bereich zwischen 0,2 bis 100 variieren und je nach Erfordernissen eingestellt werden. Im Rückgriff auf die Darstellung gemäß Figur 2 wird angemerkt, dass das erste fließfähige Medium 30 beispielsweise in einer Filmdicke 31 von 20 um aufgetragen wird und an seiner Seite das zweite fließfähige Medium 32, welches zum Beispiel in einer Filmdicke 33 von etwa 2 µm aufgetragen wird, unterstützt. Beide fließfähigen Medien 30 bzw. 32 strömen gleichzeitig aus dem gemeinsamen Austrittsquerschnitt 6. zum Beispiel an der Unterseite der Kanalmündung 61 der Mehrfach-Kaskadendüse 1 gemäß der Darstellung in Figur 4.3 ab und treffen auf die Oberseite der sich in horizontaler Richtung an der Kanalmündung 61 vorbeibewegenden Materialbahn 55 auf. Diese nimmt den in Figur 2 dargestellten, beispielsweise zweischichtig ausgebildeten Mehrschicht-Film 51 in Abnahmerichtung 54 ab.

Mit den in Figur 4.1, 4.2 bzw. 4.3 dargestellten verschiedenen Ausführungsvarianten einer Mehrfach-Kaskadendüse 1 können Verbund- und Glanzfolien kaschiert werden oder bahnförmige Substrate wie beispielsweise Kunststoff- oder Papierbahnen 55 mit einer Haftungseigenschaft durch Aufbringen eines Klebstoffsystems versehen werden. Es lassen sich insbesondere bahnförmige Substrate, wie Papierbahnen, Kunststofffolien oder metallisierte Oberflächen beschichten, wobei die der Oberfläche zugewandte Schicht zur Verbesserung der Haftung oder als Barriereschicht wirkt.

Durch die Mehrfach-Kaskadendüse 1, mit welchen mindestens zwei fließfähige, jedoch chemisch unterschiedliche Medien verarbeitet werden können, lassen sich je nach Anzahl der Speicher-Kanäle 60 zwei, drei, vier, fünf oder mehr unterschiedliche Beschichtungsmassen als Mehrschicht-Film 51 auf ein beispielsweise in bahnförmiger Form vorliegendes Substrat 55 aufbringen. Es können elastische und harte Schichten je nach Beaufschlagung der Speicher-Kanäle 60 mit dementsprechenden Komponenten in einem Arbeitsgang auf das Substrat 55 aufgetragen werden. So lassen sich in besonders vorteilhafter Weise zwei Schichten kationischer und anionischer Polymere, die beim Schichten zum Gelieren oder Koagulieren neigen würden, durch die erfindungs-

10

15

20

gemäß vorgeschlagene Lösung in einem Arbeitsgang auf das bahnförmige Substrat 55 aufbringen. Die Gesamtmenge des Mehrschichtenauftrages durch Bildung eines Mehrschicht-Films 51 kann je nach Erfordernissen und gewünschter Schichtdicke zwischen 2 g pro m² und 200 g pro m² variiert werden. Das Verhältnis besonders hervorragender Resultate werden erhalten, wenn das Verhältnis der einzelnen Schichten innerhalb des Mehrschicht-Films 51 zueinander zwischen 0,1 und 100 liegt. Die beiden beispielsweise über die Mehrfach-Kaskadendüse 1 gemäß Figur 4.3 auf das bahnförmige Substrat 55 auftragbaren fließfähigen Medien 30 bzw. 32 können zum Beispiel eine Kombination aus kationischen Polymerlösungen in anionischen Dispersionen sein. Es lassen sich ferner Lösungen mehrwertiger Metallsalze oder Metallkomplexe mit Polymerdispersionen herstellen. Die mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Medien, die fließfähig sind, können Polyisocyanate, Polyepoxide oder Polyacyridine mit einer anderen Schicht, die Dispersionen enthält sein, die in Kombination miteinander gleichzeitig in einem Arbeitsgang aufgetragen werden. Es können ebensogut Lösungen als Vernetzer eingesetzter reaktiver Produkte in einem Arbeitsgang mittels der in Figuren 4.1, 4.2 und 4.3 dargestellten Ausführungsvarianten der Mehrfach-Kaskadendüse 1 auf ein bahnförmiges Trägersubstrat aufgebracht werden. Bei den fließfähigen, jedoch chemisch unterschiedlichen mindestens zwei Medien 30 bzw. 32 können als einzelne Schichten in einem Arbeitsgang zum Beispiel S/B-Dispersionen (Styrol/Butadien-Disperionen), Acrylate (Dispersionen), Ethylen, Vinylacetat-Dispersionen, Polyurethandispersionen, Waschemulsionen oder Silikonemulsionen als Release-Schicht in Kombination miteinander aufgetragen werden. So lässt sich durch das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren zum Beispiel eine erste dünne Schicht zur Verbesserung der Benetzbarkeit auf eine Release-Schicht aufbringen.

# Bezugszeichenliste

|    | 1  | Mehrfach-Kaskadendüse                 |
|----|----|---------------------------------------|
| 5  | 2  | Behälterteil                          |
|    | 3  | Trichterteil                          |
|    | 4  | erster Austrittsquerschnitt           |
|    | 5  | zweiter Austrittsquerschnitt          |
|    | 6  | gemeinsamer Austrittsquerschnitt      |
| 10 |    |                                       |
|    | 30 | erstes fließfähiges Medium            |
|    | 31 | Filmdicke erstes fleißfähiges Medium  |
|    | 32 | zweites fließfähiges Medium           |
|    | 33 | Filmdicke zweites fließfähiges Medium |
| 15 | 34 | Gießrichtung                          |
|    | 35 | Fließrichtung                         |
|    |    |                                       |
|    | 40 | erstes Trägersubstrat                 |
|    | 41 | zweites Trägersubstrat                |
| 20 | 42 | Klebeschicht                          |
|    | 43 | Sperrschicht                          |
|    |    |                                       |
|    | 50 | dritter Austrittsquerschnitt          |
|    | 51 | Mehrschicht-Film                      |
| 25 | 52 | Stützkeil                             |
|    | 53 | Versorgungsleitung                    |
|    | 54 | Abnahmerichtung                       |
|    | 55 | rotierende, gekrümmte Fläche          |
|    | 56 | Drehsinn                              |
| 30 | 57 | Planseite                             |
|    | 58 | Stützrundung                          |
|    | 59 | Fallhöhe                              |
|    | 60 | Speicher-Kanal                        |
|    | 61 | Kanalmündung                          |
| 35 | 62 | Mittelteil                            |
|    | 63 | erstes Seitenteil                     |
|    | 64 | zweites Seitenteil                    |
|    | 65 | Anlagefläche                          |

#### Patentansprüche

 Verfahren zum Aufbringen mindestens zweier chemisch unterschiedlicher fließfähiger Medien, insbesondere wässrige Lösungen von Polymeren, Dispersionen oder Kombinationen hieraus als Klebestoffe und Lacke, Beschichtungen mit nachfolgenden Verfahrensschritten:

10

15

35

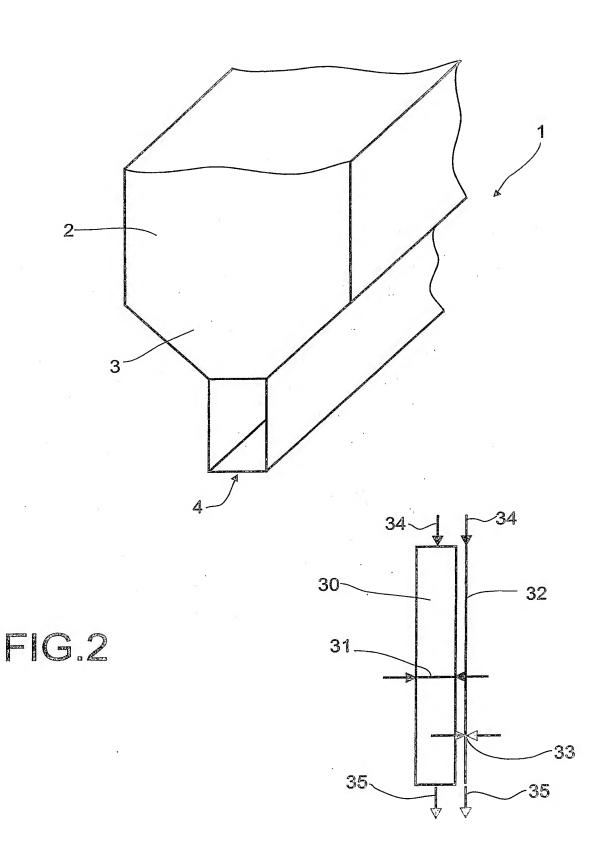
- a) mindestens zwei chemisch unterschiedliche fließfähige Medien werden mit einer Mehrfach-Kaskadendüse (1) in einem Arbeitsschritt kontinuierlich auf bahnförmige Substrate aufgebracht,
  - b) die Gesamtmenge des Mehrschichtenauftrages liegt zwischen 2 g/m² bis 200 g/m² und
  - c) das Verhältnis der einzelnen Schichten innerhalb des Mehrschichtauftrages zueinander liegt zwischen 0,1 und 100.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Kaschierung von Verbund- und Glanzfolien oder zur haftenden Ausrüstung bahnförmiger Substrate insbesondere Papier oder Folie eingesetzt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Beschichtung bahnförmiger Substrate wie Papier, Kunststofffolien oder metallisierten Oberflächen eingesetzt wird, wobei die der Oberfläche zugewandte Schicht zur Verbesserung der Haftung oder als Barriereschicht wirkt.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zu Lackierung von Substraten zum gemeinsamen Aufbringen elastischer und harter Schichten in einem Arbeitsgang auf das Substrat eingesetzt wird.
  - 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Schichten kationischer und anionischer Polymere, die beim Schichten zum Gelieren oder Koagulieren neigen, aufgetragen werden.
  - 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Schichten eine Kombination aus kationischen Polymerlösungen mit anionischen Dispersionen sind.

- 7. Verfahrengemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungen mehrwertiger Metallsalze oder Metallkomplexe mit Polymerdispersionen eingesetzt werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einer der chemisch unterschiedlichen Schichten Polyisocyanat, Polyepoxide oder Polyacyridine mit einer anderen Schicht, die Dispersionen enthält, kombiniert werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Lösungen als Vernetzer eingesetzter reaktiver Produkte handelt.
  - 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass chemisch unterschiedliche Dispersionen als einzelne Schichten in einem Arbeitsgang aufgetragen werden, wie Styrol-Butadien-Dispersionen, Acrylate, Ethylen, Vinylacetat-Dispersionen und Polyurethandispersionen, Waschemulsionen oder Silikonemulsionen als Release-Schicht (Anti-Haftschicht).
  - 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste dünne Schicht zur Verbesserung der Benetzbarkeit auf der Release-Schicht dient.

20

15

FIG.1



WO 2005/092514 PCT/EP2005/001559 2/3



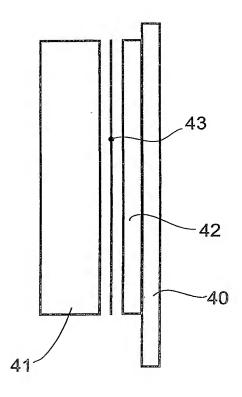


FIG.4.1

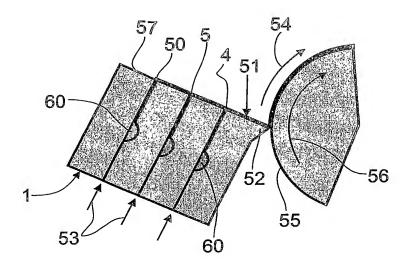


FIG.4.2

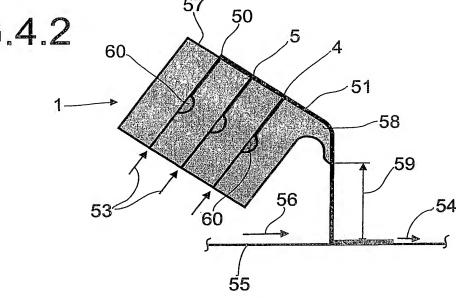
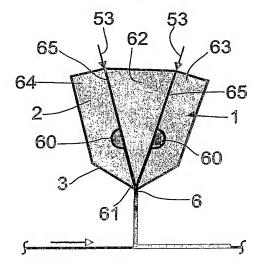


FIG.4.3



Application No Internati

|                     |   | PCT  | /EP2005/001559  |
|---------------------|---|--|---|
| A. CLASSIE<br>IPC 7 | FICATION OF SUBJECT MATTER<br>B05C5/00  |  |   |
| According to        | International Patent Classification (IPC) or to both pational classifica-                                   | tion and IPC   |   |
|                     | SEARCHED  |  |   |
| Minimum do<br>IPC 7 | cumentation searched (classification system followed by classification B05C                                 | ng symbols)  |   |
| Documentat          | ion searched other than minimum documantation to the extent that so   | Ich documents aro Included in the                                | ne fields searched  |
| Electronic de       | sta base consulted during the international search (name of data bas  | o and, where prectical, search t                                 | orms ysod)  |
| EPO-In              | ternal  |  |   |
| C. DOCUME           | ents considered to be relevant  |  |   |
| Catogory "          | Citation of document, with Indication, where appropriate, of the rele                                       | vant passages  | Relevant to clajm No.   |
|                     |   |  |   |
| x                   | GB 1 276 381 A (HUGHES DONALD JAM<br>1 June 1972 (1972-06-01)   | 1ES)   | 1-3,7,11  |
| ) Y                 | page 3, line 12 - line 78   |  | 9,10  |
|                     | page 3, line 12 - line 78<br>page 4, line 35 - line 53<br>page 7, line 4 - line 15                          |  |   |
|                     | page 7, Time 4 - Time 15  |  | ×   |
|                     | page 7, line 88 - page 8, line 2:   | 3  | }   |
|                     | page 10, line 37 - line 48  |  |   |
|                     | page 10, line 110 - line 114<br>page 11, line 127 - line 129  |  |   |
|                     | page 12, line 13 - line 14; clair   | ns :   |   |
|                     | figures   |  |   |
| Х                   | US 5 641 544 A (MELANCON ET AL)   |  | 1,2,8,  |
|                     | 24 June 1997 (1997-06-24)   |  | 10,11   |
|                     | column 5, line 29 - line 31; tab  | le 2   |   |
| 1                   | column 13, line 7 - line 8<br>column 15 - column 20; claims; f  | icures   |   |
|                     |   | igui ca  |   |
|                     |   | -/   |   |
|                     | her documents are listed in the continuation of box C.  | X Patent family members  | aro listed in annex.  |
| ° Special ca        | legados of citod documents ;  | "I" later decument published af<br>or priority date and not in c | ter the Intomational filing data                                  |
| "A" documo          | ont defining the general stare of the for which is not<br>dered to be of particular relevance               | elled to understand the pri                                      | onities with the application but                                  |
|                     | document but published on or after the International  | invention "X" document of particular relev                       | ance; the claimed invontion                                       |
|                     | ant which may throw doubts on priority claim(s) or<br>is cited to establish the publication gate of another | cannot be considered nove<br>involve an inventivo stop w         | of or cannot be considered to<br>then the document is taken alone |
| citatio             | n or other special reason (as specified)  | "Y" document of panicular relev                                  | volve an inventive step when the                                  |
|                     | ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or<br>means  | document is combined with<br>ments, such combination t           | none or more other such docu-<br>eing obvious to a person skilled |
| "P" docume          | ont published prior to the international filing dato but<br>han the priority date cisimed                   | in the an. "&" decument member of the sa                         | me patent family  |
| Date of the         | actual completion of the international search   | Date of matting of the intern                                    | ational search report   |
| 1                   | 2 May 2005  | 0, 9, 09, 7  | 2005  |
| Name and r          | mailing address of the ISA  | Authorized officer   |   |
| 1                   | European Patent Office, P.B. 5818 Patentisan 2<br>NL - 2880 HV Rijswijk                                     |  |   |
|                     | Te). (+31-70) \$40-2049, Tx. 91 651 epo ni,<br>Fax: (+31-70) \$40-3016                                      | Thanbichler  | , P   |

Internation Application No PCT/EP2005/001559

| O (Cootle:               | etion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   | PC1/EP2003/001333     |
|--------------------------|--|-----------------------|
| C.(Continu<br>Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| ODIERO()                 |  |                       |
| X                        | US 3 627 564 A (JOSEPH A. MERCIER) 14 December 1971 (1971-12-14) column 4, line 68 - line 75; claims; figure 5; tables 1,2 | 1,2,10                |
| Y                        | GB 1 549 915 A (RHONE POULENC IND)<br>8 August 1979 (1979-08-08)<br>page 1, lines 28-53                                    | 1,2,9,10              |
| Υ                        | US 4 572 849 A (KOEPKE ET AL)<br>25 February 1986 (1986-02-25)<br>claims; figures; examples 1-6                            | 1,2                   |
| А                        | US 4 377 129 A (GLOTZBACH ET AL)<br>22 March 1983 (1983-03-22)<br>the whole document                                       | 1-11                  |
| A                        | US 2 761 417 A (RUSSELL THEODORE A ET AL)<br>4 September 1956 (1956-09-04)<br>claims; figures                              | 1-11                  |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  | 1                     |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  | 1                     |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
|                          |  |                       |
| İ                        |  | l l                   |

In-imation on patent family mombers

Internat Application No
PCT/EP2005/001559

|         | <del></del>                             |   |                     | PC1/EP2005/001559                                  |  |  | 003/001333  |
|---------|---|---|---------------------|--|--|--|---|
| cited i | ent dooument<br>in search report        |   | Publication<br>date |  | Patent family<br>member(s)   |  | Publication<br>date   |
| GB      | 1276381                                 | A | 01-05~1972          | TEEHHEKSSRRBLLPPPLLEEUUUSSRTES TONNSSSSSUUAADU     | 31767<br>73301<br>73301<br>52095<br>192802<br>12507<br>36785<br>201005<br>201005<br>201005<br>3227<br>5303106<br>4903544<br>4903544<br>4903844<br>690844<br>690844<br>363237<br>41908<br>363237<br>419289<br>36796 | 11 A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A A B B B A A B B B A A A B B B A A B B B A A B B B A A B B B A A B B B A A B B B A A B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B A A B B B B B A A B B B B B A A B B B B B A A B | 10-09-1974 13-11-1969 13-11-1969 31-03-1972 31-03-1972 18-12-1972 16-02-1972 16-02-1972 01-07-1971 13-02-1970 01-06-1972 31-05-1973 30-07-1973 30-08-1974 20-06-1974 20-06-1974 05-12-1969 05-12-1969 11-02-1974 04-02-1974 27-09-1973 01-03-1974 27-09-1973 01-03-1974 27-09-1975 04-01-1972 10-05-1974 11-08-1975 11-12-1969 28-04-1970 |
| US S    | 5641544                                 | A | 24-06-1997          | AU<br>BR<br>CN<br>DE<br>DE<br>DP<br>JPO<br>VA      | 428339<br>951026<br>221007<br>117522<br>6952153<br>6952153<br>080699<br>1051311<br>962359<br>951066  | 8 A<br>7 A1<br>0 A ,C<br>1 D1<br>1 T2<br>0 A1<br>2 T<br>5 A1   | 21-08-1996<br>04-11-1997<br>08-08-1996<br>04-03-1998<br>02-08-2001<br>06-06-2002<br>19-11-1997<br>15-12-1998<br>08-08-1996<br>17-06-1997  |
| US 3    | 3627564                                 | A | 14-12-1971          | AU<br>BE<br>CA<br>CH<br>DE<br>FR<br>GB<br>JP<br>US | 312737<br>77008<br>94382<br>54569<br>213543<br>210179<br>135829<br>5400498<br>375619   | 1 A1<br>5 A1<br>0 A<br>8 A1<br>1 A5<br>8 A<br>2 B  | 18-01-1973<br>16-11-1971<br>19-03-1974<br>15-02-1974<br>20-01-1972<br>31-03-1972<br>03-07-1974<br>12-03-1979<br>04-09-1973  |
|         | .549915<br>attent family ennex) (Jenuar |   | 08-08-1979          | FR<br>BE<br>BR<br>CA<br>CH<br>DE                   | 235511<br>85584<br>770391<br>109534<br>62116<br>272699   | 2 A1<br>8 A<br>5 A1<br>7 A5  | 13-01-1978<br>19-12-1977<br>04-04-1978<br>10-02-1981<br>15-01-1981<br>22-12-1977  |

in Anation on patent family members

Internati Application No
PCT/EP2005/001559

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date |  | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|--|--|--|
| GB 1549915                                | A |                     | DK<br>ES<br>JP<br>JP<br>JP<br>NL<br>NO<br>PT<br>SE       | 270177 A<br>459806 A1<br>771890 A<br>1012110 C<br>52155644 A<br>54044289 B<br>7706717 A<br>772123 A<br>66680 A ,B<br>7707072 A                   | 19-12-1977<br>01-04-1978<br>19-12-1977<br>29-08-1980<br>24-12-1977<br>25-12-1979<br>20-12-1977<br>20-12-1977<br>01-07-1977<br>19-12-1977 |
| US 4572849                                | A | 25-02-1986          | DE<br>DE<br>EP<br>JP<br>JP                               | 3238904 A1<br>3375227 D1<br>0110074 A2<br>3039294 B<br>59100434 A  | 26-04-1984<br>11-02-1988<br>13-06-1984<br>13-06-1991<br>09-06-1984   |
| US 4377129                                | A | 22-03-1983          | DE<br>DE<br>EP<br>JP<br>JP                               | 3019460 A1<br>3164701 D1<br>0041153 A2<br>1606208 C<br>2028129 B<br>57015866 A   | 26-11-1981<br>16-08-1984<br>09-12-1981<br>31-05-1991<br>21-06-1990<br>27-01-1982   |
| US 2761417                                | A | 94-09-1956          | US<br>US<br>US<br>AU<br>AU<br>AU<br>BE<br>CA<br>CA<br>CA | 2761418 A<br>2761791 A<br>2761419 A<br>2975754 A<br>204907 A<br>204908 A<br>205002 A<br>205685 A<br>545464 A<br>557258 A<br>557259 A<br>557260 A | 04-09-1956<br>04-09-1956<br>04-09-1956<br>21-03-1961   |
|   |   |                     | DE<br>DE<br>DE<br>DE<br>DE                               | 1177931 B<br>1151173 B<br>1208998 B<br>1211488 B   | 10-09-1964   |
|   |   |                     | FR<br>FR<br>GB<br>GB<br>GB<br>IT                         | 1216686 B<br>1238160 A<br>1148817 A<br>834525 A<br>834527 A<br>834528 A<br>901686 A<br>557307 A  | 05-08-1960<br>16-12-1957<br>11-05-1960<br>11-05-1960<br>11-05-1960<br>25-07-1962   |

es Aktenzoichen Internation DOT ICHOOKE INDIEED

|                    |  | C1/E65002/001222            |
|--------------------|--|-----------------------------|
| A KLASSIF<br>IPK 7 | Fizierung des anmeldungsgegenstandes<br>B05C5/00   |                             |
|                    | The state of the s |                             |
|                    | ernationaton Patentkjassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK  |                             |
| B. RECHER          | ACHIEFTE GEDIETE   |                             |
| IPK 7              | ter Mindestprüfstoff (Klassifiketionssystem und Klassifikationssymbole)<br>B05C  |                             |
| Recherchian        | to aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörande Veröffentlichungen, sowalt diese unter die recharch   | plorten Gebiete fallen      |
| Wăhrand de         | r internationalen Recharche konsultierte elektronische Datanbank (Name der Datenbank, und evr  | d. verwendeta Suchbegriffe) |
| EPO-In             | ternal   |                             |
|                    |  |                             |
|                    |  |                             |
|                    |  |                             |
| C. ALS WE          | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |                             |
| Kategorie*         | Bezolchnung der Veröffentlichung, sowolt orforderlich unter Angabe der in Betracht kommendet   | n Talla Betr. Anspruch Nr.  |
|                    |  |                             |
| X · '              | GB 1 276 381 A (HUGHES DONALD JAMES)   | 1-3,7,11                    |
| ^                  | 1. Juni 1972 (1972-06-01)  |                             |
| Υ                  | Seite 3. Zeile 12 - Zeile 78   | 9,10                        |
|                    | Seite 4, Zeile 35 - Zeile 53   | į.                          |
|                    | Seite 7. Zeile 4 - Zeile 15  |                             |
|                    | Seite 7, Zeilen 44-46<br>Seite 7, Zeile 88 - Seite 8, Zeile 23   |                             |
|                    | Seite 10, Zeile 37 - Zeile 48  |                             |
|                    | Seite 10, Zeile 110 - Zeile 114  |                             |
|                    | Seite 11, Zeile 127 - Zeile 129  |                             |
|                    | Seite 12, Zeije 13 - Zeile 14; Ansprüche;  |                             |
|                    | Abbildungen  |                             |
|                    | # P\$ by sea rec   |                             |
|                    | -/   | }                           |
|                    |  | }                           |
|                    |  | {                           |

| 1 | X   | Weltore Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Fel<br>antnehmen | d C zu |
|---|-----|--|--------|
| ľ | Bos | ondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen                 | ì      |

Siehe Anhang Patentiamille

- "A" Veröffentilchung, die den allgemeinen Stand der Technik deligiert, aber nicht als besonders bedeutsem anzusehen ist
- aber nicht als bosonders bedeutsem anzusehen ist

  "E" altoros Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalon
  Anmeldedatum veröffantlicht worden ist

  "L" Veröffantlichtung, die geelgnat ist, einem Prioritätsanspruch zweitelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffantlichungsdatum einer anderen im Rachercheinberlicht genannten Veröffentlichung beiegt werden soll oder die aus einem anderen beschderen Grund angegeben ist (wie ausgoführt)

  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen, Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "To Spätere Veröffentlichung, die nach dem intermationation Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht keilidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erindung zugnundelliegenden Prinzips oder der ihr zugrundelliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffontlichung van besonderer Bedeutung; die boanspruchte Erindung kann allein aufgrund diesor Veröffentlichung und nicht als neu oder auf erfindotischer Tätigkeit beruhond betrachter werden
- Verbifontlichung von besonderer Bodeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtot werden, wenn die Verbifentlichung mit einer oder mehreren anderen Verbifentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für ohnen Fachmann naholiegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamille ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Informationalen Recherchonberichts 0 9. 09. 2005

12. Mai 2005

Bovollmächtigter Bodjenstoter

Name und Postanechrift der Intornationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patontiaan 2 NL - 2220 HV filjswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx, 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016

Thanbichler, P

Formblati PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

Internation es Aktenzelchen
PCT/EP2005/001559

|            |  | PZ002/001223       |
|------------|--|--------------------|
|            | ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffenllichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tolle                                  | Betr. Anapruch Nr. |
| Kategorie* | Beseicklind get Aerotteuticumb' eowek erlotoetrick nizer wildene ner itt eeksets volkstod i gild   | OPII' WIINDLIAN    |
| X          | US 5 641 544 A (MELANCON ET AL) 24. Juni 1997 (1997-06-24) Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 31; Tabelle 2 Spalte 13, Zeile 7 - Zeile 8 Spalte 15 - Spalte 20; Ansprüche; Abbildungen | 1,2,8,             |
| X          | US 3 627 564 A (JOSEPH A. MERCIER)<br>14. Dezember 1971 (1971-12-14)<br>Spalte 4, Zeile 68 - Zeile 75; Ansprüche;<br>Abbildung 5; Tabellen 1,2                                 | 1,2,10             |
| Y          | GB 1 549 915 A (RHONE POULENC IND)<br>8. August 1979 (1979-08-08)<br>Seite 1, Zeilen 28-53   | 1,2,9,10           |
| Y          | US 4 572 849 A (KOEPKE ET AL)<br>25. Februar 1986 (1986-02-25)<br>Ansprüche; Abbildungen; Beispiele 1-6  | 1,2                |
| A          | US 4 377 129 A (GLOTZBACH ET AL)<br>22. März 1983 (1983-03-22)<br>das ganze Dokument   | 1-11               |
| А          | US 2 761 417 A (RUSSELL THEODORE A ET AL) 4. September 1956 (1956-09-04) Ansprüche; Abbildungen  | . 1-11             |
|            |  |                    |
| -          |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            |  |                    |
|            | TASA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)   |                    |

Formblatt FCT/(SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)

Angaben zu Veröffentlichungen, ole zur selben Patentfamilie gehören

Internatio Aktenzejohen
PCT/EP2005/001559

| Im Recherchenbericht       | Datum der        | Mitglied(er)  | ler   | Datum der  |
|----------------------------|------------------|---|---|--|
| angeführtes Patentdokument | Veröffentlichung | Patentfamill  |   | Veröffentlichung   |
| GB 1276381 A               | 01-06-1972       | BE 7336 BE 7336 CH 5209 CH 5209 DE 19286 DK 1256 ES 3678 ES 3678 FR 20106 FR 20106 GB 12761 IL 322 IL 322 JP 490354 JP 490354 NL 69084 NL 69084 SE 3643 SU 3991 SU 3727 | 54 A A A A A A A A A A A A A A A A A A A                                    | 10-09-1974 13-11-1969 13-11-1969 31-03-1972 31-03-1972 18-12-1972 16-02-1970 01-07-1970 13-02-1970 01-06-1973 30-06-1974 20-06-1974 20-06-1974 20-06-1974 20-06-1974 21-02-1974 27-09-1973 01-03-1974 27-09-1973 01-03-1974 27-09-1973 01-03-1974 27-09-1975 04-01-1972 11-08-1975 11-12-1969 28-04-1970 |
| US 5641544 A               | 24-06-1997       | CN 11752<br>DE 695215<br>DE 695215  | 268 A<br>277 A1<br>220 A .C<br>331 D1<br>331 T2<br>290 A1<br>12 T<br>595 A1 | 21-08-1996<br>04-11-1997<br>08-08-1996<br>04-03-1998<br>02-08~2001<br>06-06-2002<br>19-11-1997<br>15-12-1998<br>08-08-1996<br>17-06-1997   |
| US 3627564 A               | 14-12-1971       | CA 9438<br>CH 5456<br>DE 21354<br>FR 21017  | 081 A1<br>025 A1<br>090 A<br>138 A1<br>791 A5<br>298 A                      | 18-01-1973<br>16-11-1971<br>19-03-1974<br>15-02-1974<br>20-01-1972<br>31-03-1972<br>03-07-1974<br>12-03-1979<br>04-09-1973   |
| GB 1549915 /               |                  | BE 8558<br>BR 77039<br>CA 10953<br>CH 621   | 119 A1<br>342 A1<br>918 A<br>345 A1<br>167 A5                               | 13-01-1978<br>19-12-1977<br>04-04-1978<br>10-02-1981<br>15-01-1981<br>22-12-1977   |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzojohen
PCT/EP2005/001559

| GB 1549915 A US 4572849 A | 25-02-1986 | DK<br>ES<br>FI<br>JP<br>JP<br>NO<br>PT<br>SE              | 270177 A<br>459806 A1<br>771890 A<br>1012110 C<br>52155644 A<br>54044289 B<br>7706717 A<br>772123 A<br>66680 A B<br>7707072 A                    | Veröffent  chung<br>19-12-1977<br>01-04-1978<br>19-12-1977<br>29-08-1980<br>24-12-1977<br>25-12-1979<br>20-12-1977<br>01-07-1977<br>19-12-1977 |
|---------------------------|------------|---|--|--|
| US 4572849 A              | 25-02-1986 | DE  |  |  |
|                           |            | DE<br>DE<br>EP<br>JP<br>JP                                | 3238904 A1<br>3375227 D1<br>0110074 A2<br>3039294 B<br>59100434 A  | 26-04-1984<br>11-02-1988<br>13-06-1984<br>13-06-1991<br>09-06-1984   |
| US 4377129 A              | 22-03-1983 | DE<br>DE<br>EP<br>JP<br>JP<br>JP                          | 3019460 A1<br>3164701 D1<br>0041153 A2<br>1606208 C<br>2028129 B<br>57015866 A   | 26-11-1981<br>16-08-1984<br>09-12-1981<br>31-05-1991<br>21-06-1990<br>27-01-1982   |
| US 2761417 A              | 04-09-1956 | US<br>US<br>AU<br>AU<br>AU<br>AU<br>BEA<br>CA<br>CA<br>CA | 2761418 A<br>2761791 A<br>2761419 A<br>2975754 A<br>204907 A<br>204908 A<br>205002 A<br>205685 A<br>545464 A<br>554506 A<br>557258 A<br>557259 A | 04-09-1956<br>04-09-1956<br>04-09-1956<br>21-03-1961   |
|                           |            | DE<br>DE<br>DE<br>DE                                      | 1177931 B<br>1151173 B<br>1208998 B<br>1211488 B<br>1216686 B  | 10-09-1964   |
|                           |            | FR<br>FR<br>GB<br>GB<br>GB<br>IT                          | 1238160 A<br>1148817 A<br>834525 A<br>834527 A<br>834528 A<br>901686 A<br>557307 A   | 05-08-1960<br>16-12-1957<br>11-05-1960<br>11-05-1960<br>11-05-1960<br>25-07-1962   |